

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/47485 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/12821**

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Dezember 2000 (15.12.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 880.7 24. Dezember 1999 (24.12.1999) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÖLLER, Hinrich** [DE/DE]; Haydnstr. 27, 40789 Monheim (DE). **OBERKOBUSCH, Doris** [DE/DE]; Auf'm Rott 81, 40591 Düsseldorf (DE). **HÖFFKES, Horst** [DE/DE]; Carlo-Schmid-Str. 113, 40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AU, JP, US.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

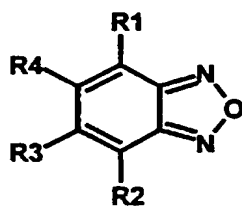
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **AGENT FOR COLOURING FIBRES CONTAINING KERATIN**

(54) Bezeichnung: **MITTEL ZUM FÄRBen VON KERATINHALTIGEN FASERN**



(I)

(57) Abstract: The invention relates to an agent for colouring fibres containing keratin, especially human hair. The agents contain at least one benzofurazane of formula (I) or its N-oxide, R¹ being a hydrogen atom or a halogen atom, R² being a hydrogen atom, a nitro, sulfo-, sulfonate or sulfonamide group in which the nitrogen can be substituted by C₁₋₄-alkyl- or hydroxyalkyl groups which can also form a heterocyclic ring with the nitrogen atom; R³ and R⁴ being a hydrogen atom or a halogen atom, a C₁₋₄-alkyl-, C₁₋₄-alkoxy- or hydroxy-C₁₋₄-alkyl group, a hydroxy-, nitro- or amino group which can be substituted by C₁₋₄-alkyl groups, or a C₁₋₄-acyl group, the two groups also being able to form a fused aromatic ring together, on the condition that at least one of the radicals R¹ to R⁴ is a halogen atom.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht, enthaltend mindestens ein Benzofurazan mit der Formel (I) oder dessen N-Oxid, in der R¹ ein Wasserstoffatom oder Halogenatom ist, R² ein Wasserstoffatom, eine Nitro, Sulfo-, Sulfonat- oder Sulfonamidgruppe, in der der Stickstoff durch C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen, die auch zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, substituiert sein kann, ist, R³ und R⁴ ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Hydroxy-C₁₋₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C₁₋₄-Acylgruppe, wobei auch beide gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können, bedeuten mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ ein Halogenatom ist.

WO 01/47485 A1

"Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das Benzofurazane oder deren N-Oxide enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorre-

sorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflege-mittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, dass die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

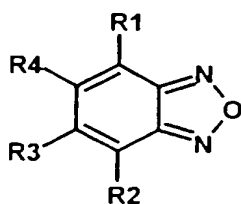
Die Verwendung der unten näher beschriebenen Benzofurazane zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die in der Formel I dargestellten Benzofurazane sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervor-

ragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend mindestens ein Benzofurazan mit der Formel I oder dessen N-Oxid,



(I)

in der R¹ ein Wasserstoffatom oder Halogenatom ist,

R² ein Wasserstoffatom, eine Nitro, Sulfo-, Sufonat- oder Sulfonamidgruppe, in der der Stickstoff durch C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen, die auch zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, substituiert sein kann, ist,

R³ und R⁴ ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Hydroxy-C₁₋₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C₁₋₄-Acylgruppe, wobei auch beide gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können, bedeuten mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ ein Halogenatom ist.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Die Verbindungen mit der Formel I sind zum großen Teil literaturbekannt, im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar. Die N-Oxide der Benzofurazane mit der Formel I werden auch als Benzofuroxane bezeichnet.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit der Formel I ausgewählt aus 7-Chlor-4-nitrobenzofurazan, 7-Fluor-4-nitrobenzofurazan, 7-Chlor-benzofurazan-4-sulfonsäure, Ammoniumsalz, 7-Fluor-benzofurazan-4-sulfonsäure, Ammoniumsalz, 7-Chlor-benzofurazan-4-sulfonamid, 7-Chlor-4-morpholinosulfonyl-, 7-Chlor-4-dimethylaminosulfonyl-, 7-Fluor-4-dimethylaminosulfonylbenzofurazan, 5-Fluor-benzofuroxan, 5-Chlor-benzofuroxan, 7-Chlor-benzofuroxan, 4,6-Dichlorbenzofuroxan, 5-Chlorbenzofurazan sowie deren beliebigen Gemische.

Die voranstehend genannten Benzofurazane oder deren N-Oxide mit der Formel I werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

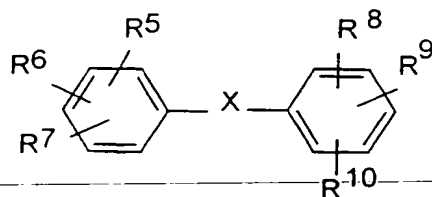
Färbemittel, die als färbende Komponente Benzofurazane mit der Formel I oder deren N-Oxide allein enthalten, werden bevorzugt für hellere Färbungen eingesetzt. Färbungen mit noch erhöhter Brillanz und verbesserten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit) über einen weiten Nuancenbereich von braungelb über braunorange, braunrot, hellbraun, mittelbraun, dunkelbraun, dunkelviolett bis hin zu blauschwarz und schwarz werden erzielt, wenn die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen mit der Formel I gemeinsam mit mindestens einer weiteren Komponente (im folgenden Komponente B genannt), ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder CH-aktiven Verbindungen, verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine keratinhaltige Fasern nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Verbindungen der Formel I brillante Färbungen ergeben. Andererseits sind darunter aber auch Verbindungen, die bereits als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Carbazolaldehyde und/oder -ketone der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden.

Unter die voranstehend beschriebene Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Benzofurazanen der Formel I oder deren N-Oxide mit den genannten Verbindungen der Komponente B darstellen, als direktziehende Färbemittel. Derartige Reaktionsprodukte können z. B. durch kurzes Erwärmen der beiden Komponenten in stöchiometrischen Mengen in wässrigem neutralen bis schwach alkalischen Milieu erhalten werden, wobei sie entweder als Feststoff aus der Lösung ausfallen oder durch Eindampfen der Lösung daraus isoliert werden. Die Reaktionsprodukte können auch in Kombination mit anderen Farbstoffen oder Farbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe als Komponente B sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, o-Toluyldiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylelessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol,

Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Nitrile, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, 1-(2(3)-Nitro-4-amino)-phenylazo-2-hydroxy-7-trimethylammoniumnaphthalin-chlorid, 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitro-benzol, 1-Amino-2-nitro-4-bis-(2-hydroxyethyl)-amino-benzol, 1-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-amino-5-nitro-benzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol (HC Red Nr. 7), 2-Chloro-5-nitro-N-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-(2-hydroxyethyl)-amino-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-(2,3-dihydroxypropyl)-amino-5-chlorobenzol an (HC Red Nr. 10), 4-Amino-2-nitrodiphenyl-amino-2'-carbonsäure (2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure), 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure, Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)-ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, (Hydrat), 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der R^5 für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppen substituiert sein kann, steht,

R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Aminoalkyl- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und

P für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl-, oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel

III



(III)

in der Y eine direkte Bindung, eine CH_2 - oder $CHOH$ -Gruppe bedeutet,

Z und Z' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{11} -Gruppe, worin R^{11} Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe $O-(CH_2)_p-NH$ oder $NH-(CH_2)_{p'}-O$, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und

o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylendiamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Weiterhin als heterocyclische Verbindungen können erfindungsgemäß die in der DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine eingesetzt werden. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylelessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als Aminosäuren kommen bevorzugt alle natürlich vorkommenden und synthetischen α -Aminosäuren in Frage, z.B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z.B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin

und Tryptophan. Aber auch andere Aminosäuren, wie z.B. 6-Aminocaprinsäure, können eingesetzt werden.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Als CH-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1,2-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Methyl-2-chinaldinium-iodid, 1-Ethyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

Die Verbindungen der Komponente B werden besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylenedioxyanilin, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-

pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin, β -Alanin, L-Prolin, L-Lysin, DL-Tyrosin sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salze.

Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden. Weiterhin kann es erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Komponente B im molaren Mengenverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, insbesondere etwaäquimolar, einzusetzen. Beim Einsatz von Verbindungen der Komponente B, die eine oder mehrere Aminogruppen enthalten, werden die Verbindungen der Formel I einerseits und die Verbindungen der Komponente B andererseits bevorzugt in solchen Mengenverhältnissen eingesetzt, dass die Summe der Zahl der Carbonylgruppen der Verbindungen der Formel I und die Summe der Zahl der Aminogruppen der Verbindungen der Komponente B im Verhältnis 2 : 1 bis 1 : 2 stehen.

Zur Erlangung weiterer und intensiverer Ausfärbungen können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich Farbverstärker enthalten. Die Farbverstärker sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren Derivate sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2 , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes,

Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37-25-030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropion-

säuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosal-
kylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Herstel-

ler: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

~~Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung~~
Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,

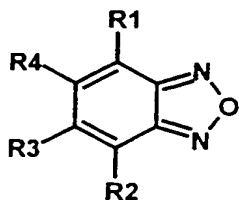
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- ~~Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole~~ und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 10.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Benzofurazanen mit der Formel I oder deren N-Oxiden,



(I)

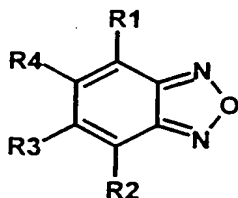
in der R^1 ein Wasserstoffatom oder Halogenatom ist,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Nitro, Sulfo-, Sulfonat- oder Sulfonamidgruppe, in der der Stickstoff durch C_{1-4} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen, die auch zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, substituiert sein kann, ist,

R^3 und R^4 ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C_{1-4} -Acylgruppe, wobei auch beide gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können, bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 bis R^4 ein Halogenatom ist, als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Benzofurazan mit der Formel I oder dessen N-Oxid,



(I)

in der R^1 ein Wasserstoffatom oder Halogenatom ist,

R² ein Wasserstoffatom, eine Nitro, Sulfo-, Sufonat- oder Sulfonamidgruppe, in der der Stickstoff durch C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen, die auch zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, substituiert sein kann, ist,

R³ und R⁴ ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Hydroxy-C₁₋₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C₁₋₄-Acylgruppe, wobei auch beide gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können, bedeuten mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ ein Halogenatom ist,

und

B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die Benzofurazane der Formel I oder deren N-Oxide und die Verbindungen der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Benzofurazane der Formel I oder deren N-Oxide und die Verbindungen der Komponente B können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor

der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

Beispiel

Herstellung einer Färbelösung

Es wurde je eine Aufschlämmung von 5 mmol eines Benzofurazans der Formel I, ggf. 5 mmol eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes der Komponente B und 5 mmol Natriumacetat und einen Tropfen einer 20-%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 50 ml Wasser bei 50°C hergestellt. Die Aufschlämmungen wurden nach Abkühlen auf 30°C miteinander vermischt und mit verdünnter NaOH oder Salzsäure auf einen pH-Wert von 9 eingestellt.

In diese Färbemischung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, mit warmer Luft getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

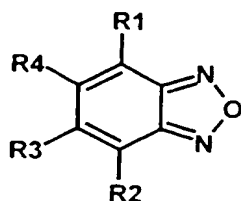
-	:	keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
(+)	:	schwache Intensität
+	:	mittlere Intensität
++	:	starke Intensität
++(+)	:	starke bis sehr starke Intensität
+++	:	sehr starke Intensität

Tabelle 1Ausfärbungen mit 7-Chlor-5-nitrobenzofurazan

Komponente B	Farbe	Intensität
-	gelbbraun	+(+)
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	braunviolett	++(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	dunkelorangebraun	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	dunkelgrau	++(+)
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2 HCl	dunkelbraun	++(+)
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	rotviolett	++(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	orangebraunrot	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄	mittelbraun	++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	schwarz	+++
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2 HCl	blauschwarz	+++
β-Alanin	gelbbraun	+(+)
L-Prolin	gelbbraun	+(+)
L-Lysin	gelbbraun	++
DL-Tyrosin	gelbbraun	+(+)

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend als färbende Komponente mindestens ein Benzofurazan mit der Formel I oder dessen N-Oxid,



(I)

in der R¹ ein Wasserstoffatom oder Halogenatom ist,

R² ein Wasserstoffatom, eine Nitro-, Sulfo-, Sulfonat- oder Sulfonamidgruppe, in der der Stickstoff durch C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen, die auch zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, substituiert sein kann, ist,

R³ und R⁴ ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Hydroxy-C₁₋₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C₁₋₄-Acylgruppe, wobei auch beide gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können, bedeuten mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ ein Halogenatom ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Verbindungen mit der Formel I 7-Chlor-4-nitrobenzofurazan, 7-Fluor-4-nitrobenzofurazan, 7-Chlorbenzofurazan-4-sulfonsäure, Ammoniumsalz, 7-Fluorbenzofurazan-4-sulfonsäure, Ammoniumsalz, 7-Chlorbenzofurazan-4-sulfonamid, 7-Chlor-4-morpholinosulfonyl-, 7-Chlor-4-dimethylamino-sulfonyl-, 7-Fluor-4-dimethylaminosulfonylbenzofurazan, 5-Fluorbenzofuroxan, 5-Chlorbenzofuroxan, 7-Chlorbenzofuroxan, 4,6-Dichlorbenzofuroxan, 5-Chlorbenzofurazan sowie deren beliebigen Gemische eingesetzt werden.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Benzofurazane der Formel I oder deren N-Oxide in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung, enthält.
-
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Verbindung ausgewählt ist aus
- primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylen-diamino-, 3,4-Methylenedioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxybenzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthal-säure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraamino-

benzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Nitrile, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, 1-(2(3)-Nitro-4-amino)-phenylazo-2-hydroxy-7-trimethylammoniumnaphthalin-chlorid, 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitro-benzol, 1-Amino-2-nitro-4-bis-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol, 1-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-amino-5-nitro-benzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol (HC Red Nr. 7), 2-Chloro-5-nitro-N-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-(2-hydroxyethyl)-amino-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-(2,3-dihydroxypropyl)-amino-5-chlorobenzol an (HC Red Nr. 10), 4-Amino-2-nitrodiphenyl-amino-2'-carbonsäure (2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure), 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure, Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)-ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, (Hydrat), 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-

hydroxyethyl)-amino]-benzol 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]methyamin-trihydrochlorid,

stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin, 4-Hydroxyindolin und die in DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

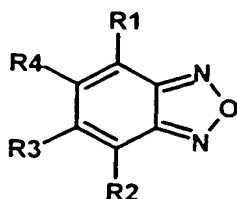
aromatischen Hydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure,

Aminosäuren ausgewählt aus der Gruppe Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan, Oligopeptid ausgewählt aus Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltene Oligopeptide

CH-aktiven Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1,2-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1-Methyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin, β -Alanin, L-Prolin, L-Lysin, DL-Tyrosin sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Farbverstärker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Oxidationsmittel, insbesondere H_2O_2 , in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
12. Verwendung von Benzofurazanen mit der Formel I oder deren N-Oxiden,



(I)

in der R^1 ein Wasserstoffatom oder Halogenatom ist,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Nitro-, Sulfo-, Sufonat- oder Sulfonamidgruppe,

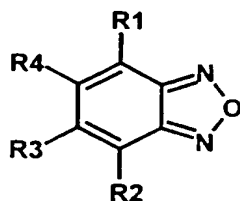
in der der Stickstoff durch C_{1-4} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen, die auch zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, substituiert sein kann, ist,

R^3 und R^4 ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C_{1-4} -Acylgruppe, wobei auch beide gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können, bedeuten mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 bis R^4 ein Halogenatom ist,

als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Benzofurazan mit der Formel I oder dessen N-Oxid



(I)

in der R^1 ein Wasserstoffatom oder Halogenatom ist,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Nitro-, Sulfo-, Sufonat- oder Sulfonamidgruppe, in der der Stickstoff durch C_{1-4} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen, die auch zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, substituiert sein kann, ist,

R^3 und R^4 ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C_{1-4} -Acylgruppe, wobei auch beide gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring

bilden können, bedeuten mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ ein Halogenatom ist,

und

- B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 026 474 A (WELLA AG) 8 April 1981 (1981-04-08) abstract ----	
A	WO 99 13850 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 March 1999 (1999-03-25) page 11, line 7 - line 12 ----	
A	EP 0 684 035 A (L'OREAL) 29 November 1995 (1995-11-29) page 2, line 43 - line 50 ----	
A	WO 91 07394 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY) 30 May 1991 (1991-05-30) abstract -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2001

Date of mailing of the international search report

02/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12821

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 26474	A	08-04-1981	DE 2939304 A BR 8008827 A DE 3063690 D WO 8100811 A JP 56501244 T US 4620850 A	16-04-1981 30-06-1981 14-07-1983 02-04-1981 03-09-1981 04-11-1986
WO 9913850	A	25-03-1999	NONE	
EP 684035	A	29-11-1995	FR 2720275 A CA 2150173 A DE 69500038 D DE 69500038 T ES 2094665 T JP 2664652 B JP 7316030 A US 5690695 A US 5868800 A	01-12-1995 27-11-1995 17-10-1996 23-01-1997 16-01-1997 15-10-1997 05-12-1995 25-11-1997 09-02-1999
WO 9107394	A	30-05-1991	US 5055110 A AT 151759 T AU 648528 B AU 6902191 A BR 9007862 A CA 2011642 A,C CA 2070130 A DE 69030511 D DE 69030511 T EP 0592396 A ES 2101738 T FI 922324 A HU 63397 A IE 904218 A JP 5503091 T NO 922024 A PL 287880 A US 5118323 A ZA 9009310 A	08-10-1991 15-05-1997 28-04-1994 13-06-1991 15-09-1992 22-05-1991 02-12-1993 22-05-1997 02-01-1998 20-04-1994 16-07-1997 21-05-1992 30-08-1993 22-05-1991 27-05-1993 17-07-1992 24-08-1992 02-06-1992 31-07-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12821

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 026 474 A (WELLA AG) 8. April 1981 (1981-04-08) Zusammenfassung ---	
A	WO 99 13850 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25. März 1999 (1999-03-25) Seite 11, Zeile 7 - Zeile 12 ---	
A	EP 0 684 035 A (L'OREAL) 29. November 1995 (1995-11-29) Seite 2, Zeile 43 - Zeile 50 ---	
A	WO 91 07394 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY) 30. Mai 1991 (1991-05-30) Zusammenfassung -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvarez Alvarez, C

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12821

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 26474 A	08-04-1981	DE 2939304 A BR 8008827 A DE 3063690 D WO 8100811 A JP 56501244 T US 4620850 A	16-04-1981 30-06-1981 14-07-1983 02-04-1981 03-09-1981 04-11-1986
WO 9913850 A	25-03-1999	KEINE	
EP 684035 A	29-11-1995	FR 2720275 A CA 2150173 A DE 69500038 D DE 69500038 T ES 2094665 T JP 2664652 B JP 7316030 A US 5690695 A US 5868800 A	01-12-1995 27-11-1995 17-10-1996 23-01-1997 16-01-1997 15-10-1997 05-12-1995 25-11-1997 09-02-1999
WO 9107394 A	30-05-1991	US 5055110 A AT 151759 T AU 648528 B AU 6902191 A BR 9007862 A CA 2011642 A,C CA 2070130 A DE 69030511 D DE 69030511 T EP 0592396 A ES 2101738 T FI 922324 A HU 63397 A IE 904218 A JP 5503091 T NO 922024 A PL 287880 A US 5118323 A ZA 9009310 A	08-10-1991 15-05-1997 28-04-1994 13-06-1991 15-09-1992 22-05-1991 02-12-1993 22-05-1997 02-01-1998 20-04-1994 16-07-1997 21-05-1992 30-08-1993 22-05-1991 27-05-1993 17-07-1992 24-08-1992 02-06-1992 31-07-1991

